

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-45511

⑬ Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月27日

C 01 B 33/18

Z

6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全8頁)

⑮ 発明の名称 調節された多孔度を持つシリカ及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-172844

⑰ 出 願 平2(1990)7月2日

優先権主張 ⑱ 1989年7月3日 ⑲ フランス(FR) ⑳ 89/08874

㉑ 発 明 者 ジャック・ベルセロ フランス国サンタンドレ・ド・コンシ、ルート・ナシオナル81

㉒ 出 願 人 ローヌーブーラン・シ フランス国92408クールブボワ、ケ・ボール・ドゥーメ、ミ 25

㉓ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

調節された多孔度を持つシリカ及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 20～300 m²/g の BET 比表面積、10～200 m²/g の CTAB 比表面積、80～400 cm³/100 g の油収込量 (DBP)、1～10 cm³/g の細孔容積及び 10～50 nm の平均細孔直径を有する沈降シリカ。

2. BET 比表面積が 80～200 m²/g であることを特徴とする請求項 1 記載のシリカ。

3. CTAB 比表面積が 80～200 m²/g であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のシリカ。

4. 油収込量が 100～350 cm³/100 g であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のシリカ。

5. 細孔容積が 2～5 cm³/g であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のシリ

カ。

6. 平均細孔直径が 20～30 nm であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のシリカ。

7. 凝集体の平均直径が 0.5～20 μm、特に 1～10 μm であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のシリカ。

8. pH が 4～8、特に 5～7 であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のシリカ。

9. シリカのコロイド分散体にけい酸塩と酸を同時に添加してシリカ懸濁液となし、次いでその pH 値を 3～7 となるように低下させ、シリカを分離し、これを乾燥することからなることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のシリカの製造方法。

10. シリカのコロイド分散体に電解質を追加的に添加することからなることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

11. 電解質が有機又は無機塩であることを特徴と

する請求項9記載の方法。

12. 電解質がアルカリ金属、特にナトリウム又はアンモニウムの有機又は無機塩であることを特徴とする請求項11記載の方法。

13. pHを8~10、好ましくは8.5~9.5の間に一定に保持するように二つの反応剤を同時に添加することを特徴とする請求項9記載の方法。

14. 温度が60~95℃であることを特徴とする請求項9記載の方法。

15. けい酸塩水溶液を60~95℃に加熱し、この水溶液に酸を8~10、好ましくは9.5のpHが得られるまで添加することによって1~150g/Lのシリカを含有するシリカのコロイド分散体を製造することを特徴とする請求項9記載の方法。

16. シリカとして表わしたけい酸塩溶液の濃度がシリカのコロイド分散体1L当たり40~250g、特に80~150gであることを特徴とする請求項9記載の方法。

度特性の故に、紙、特に新聞紙の装入材料として、コート紙や特殊紙のコーティング用装入材料として使用される。シリカが紙に使用される場合には、インクの吸収を容易にするために大きな多孔度が要求される。

さらに、動物の食品の分野では、シリカは、その吸収性の結果として、栄養物の担体として、特にメチオニン、ビタミン(特にA及びE)、糖グリセリドなどの担体として使用される。

したがって、これらの用途及びその他の多くの用途においては、シリカがある種の形態学的特性を有することが要求される。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、向上した多孔度を有するシリカを提供することである。

本発明の第二の目的は、調節された多孔度を持つシリカを得るのを可能にする方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

このため、本発明に従う沈降シリカは、20~

17. 電解質の濃度が分散体1L当たり0~50gであることを特徴とする請求項10記載の方法。

18. シリカのコロイド分散体が占める容積が得られる最終懸濁液の容積のうちの10~20%を占め、特にほぼ15%であることを特徴とする請求項9記載の方法。

19. 分離後に水洗又は酸溶液による洗浄を行うことを特徴とする請求項9記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、調節された多孔度を持つシリカ及びその製造方法に関する。

【従来の技術とその問題点】

シリカは、その多孔度特性の故に、ある種の用途、特に触媒、インク、紙、食品工業などに使用される。

触媒の場合、シリカは触媒の担体として又はモノリス型担体を覆う多孔質層として使用される。

また、シリカは、その光学的白色度及び不透明

300m²/gのBET比表面積、10~200m²/gのCTAB比表面積、80~400cm³/100gの抽出込量(DBP)、1~10cm³/gの細孔容積及び10~50nmの平均細孔直径を有する。

本発明のシリカの独創性は、それが最適化された細孔容積、即ち、特許請求された範囲内で規定される比表面積がどうであろうとも10~50nmの直径を持つ細孔を有し、その結果このシリカが最大の吸着表面と吸収力を有するということである。

本発明のシリカは、20~300m²/g、好ましくは60~200m²/gのBET比表面積を有する。BET比表面積は、J. Amer. Chem. Soc. vol. 60, p. 309 (1938年2月)及びフランス標準規格X11-822(3.3)に記載のブルナウエル・エメット・テラー法に従って決定される。

CTAB比表面積は通常10~200m²/g、特に60~200m²/gの間である。CTAB

特開平3-45511(3)

比表面積は、ASTM標準規格D3765に従って、具化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)吸着をpH9で行い、かつCTAB分子の投影面積として 35 \AA^2 を採用することによって規定される外部表面積である。

また、本発明のシリカはフランス標準規格30-022(1953年3月)に従ってフタル酸ジブチルを使用して決定して、シリカ100g当り80~400 cm^3 の油取込量を有することができる。

本発明のシリカの多孔度特性については、それは1~10 cm^3/g 、特に2~5 cm^3/g の細孔容積を有する。平均細孔直径は10~50nm、好ましくは20~30nmの比較的小さい範囲にある。

凝集体間細孔容積の決定及びこの細孔容積に応じた細孔の母集団の決定は、水銀ポロシメータ(COULTRO NICS 9300ポアサイザー)によって行われる。この方法では、脱ガスされた試料の細孔に水銀が浸透せしめられ、これ

きいか又は小さい直径を有するような直径である。この凝集体平均直径はコウルター(Coulter)カウンターによって測定される。

本発明に従うシリカのpHは、一般に4~8、特に5~7の間である。このpH値は、フランス標準規格45007(5.5)に従って決定される。

本発明のシリカは、シリカのコロイド分散体にけい酸塩と酸を同時に添加してシリカ懸濁液となし、次いでそのpH値を3~7となるように低下させ、シリカを分離し、これを乾燥操作に付すことからなる独創的な方法によって製造することができる。

本発明に従う方法の好ましい変法は、初期のシリカのコロイド分散体に電解質を追加的に添加することを包含する。

好ましくは1~150 g/l の濃度を有するシリカのコロイド分散体を製造する方法の一つは、けい酸塩水溶液を例えば60~95℃に加熱し、

により細孔容積の変化を圧力又は細孔半径の間数として表わす多孔度曲線がプロットされる。この多孔度曲線は、N. M. ウィルソン及びJ. J. シャビロ両氏によりASTM BULLETIN p. 39(1959年2月)に記載された方法に従ってプロットされる。

凝集体の積み重ねが凝集体間多孔度を生じ、その水銀による充満が多孔度曲線上に階段を生じさせる。この階段の高さから凝集体間細孔容積がわかる。また、この階段の傾斜度は細孔の母集団の分散度を反映している。得られた曲線は、凝集体間の細孔の母集団の均一性が増大するほど鋭いピークを表わす。

比表面積及び多孔度特性は後に詳述するが、これらは本発明の方法によって変えることができる。

シリカの粒度はその用途に応じて適応される。凝集体の平均直径は通常0.5~20nm、好ましくは1~10 μm の間である。平均直径は、凝集体の50重量%がこの平均直径よりも大

この水溶液に酸を8~10、好ましくはほぼ9.5のpHが得られるまで添加することからなる。

けい酸塩水溶液の濃度は、510として表わして、好ましくは20~150 g/l である。希釈された又は濃厚な酸を使用することが可能であり、その規定度は0.5~36N、好ましくは1~2Nの間である。

ここで、用語「けい酸塩」とは、アルカリ金属けい酸塩を、そして好ましくは510 g/l Na₂O重量比が2~4、好ましくは3.5のけい酸ナトリウムを意味するものとする。酸は気体状(例えば二酸化炭素ガス)又は液状であってよく、好ましくは硫酸である。

本発明の変法によれば、コロイド分散体中のコロイドの数を電解質の添加により制限することが可能である。一般的には無機又は有機塩、好ましくはアルカリ金属又はアンモニウム塩が使用される。例として、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化ア

ンモニウムなどがあげられる。

電解質は固体又は水溶液の形で使用することができ、その濃度は有利にはコロイド分散体1g当たり0~50gの間であってよい。

本発明の方法によれば、けい酸塩と酸はシリカのコロイド分散体に同時に添加され、そして随意として電解質も加えられる。二つの反応剤は、pHが8~10、好ましくは8.5~9.5の間に一定に保持されるように同時に添加される。温度は有利には60~95℃である。

けい酸塩溶液の濃度は、SiO₂として表わして、シリカのコロイド分散体1g当たり40~250g、特に80~150gであってよい。

本発明方法の次の工程において、pHは3~7の間にもたらされる。これは酸を添加することにより所望のpHにもたらされる。例えば、硝酸、塩酸、硫酸若しくはりん酸のような無機酸又は二酸化炭素ガスを吹き込むことによって形成される炭酸を使用することができる。

これにより、SiO₂として表わして、好まし

リセリン酸、グルコン酸及びクエン酸である。

実用的な観点からは、この洗浄操作は、シリカケーキ上に洗浄液を通すことによって、又は得られる懸濁液にシリカケーキを溶解した後に導入することによって行うことができる。

しかして、乾燥操作に先立って、フィルターケーキは溶解されるが、これは任意の知られた手段によって、例えば高速攪拌機を使用して行うことができる。

したがって、フィルターケーキは、洗浄前に又は洗浄後に溶解され、次いで任意の知られた手段によって乾燥される。乾燥は、例えばマッフル炉若しくはトンネル炉において又は熱空気流れ中に噴霧することによって行うことができ、その入口温度はほぼ200~800℃の間であってよく、出口温度は80~100℃である。滞留時間は10秒~5分間である。

乾燥生成物は、必要ならば所望の粒度を得るために粉砕することができる。後者は所期の用途によって調節される。一般に、操作は、凝集体の平

均な40~80g/lの濃度を有するシリカ懸濁液が得られる。

最初に使用したシリカのコロイド分散体の占める容積は、得られる最終懸濁液の容積の10~20%を占め、好ましくはほぼ15%である。

次いで、反応媒体からシリカの分離が任意の知られた方法、例えば真空濾過又はフィルタープレスによって行われる。これによりシリカケーキが得られる。

本発明の好ましい具体例によれば、このシリカケーキを洗浄することができる。これは、一般に脱イオン水で及び(又は)2~7のpHを持つ酸溶液で洗浄することができる。この酸溶液は、例えば硝酸のような無機酸の溶液であってよい。

しかし、本発明の具体例によれば、酸溶液は有機酸、特に錯化性有機酸の溶液であってもよい。このような酸は、カルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸及びアミノカルボン酸のうちから選ぶことができる。このような酸の例は酢酸であり、錯化性酸の例は酒石酸、マレイン酸、グ

均直径が0.05~20μm、好ましくは1~10μmであるように行われる。製紙用のシリカの場合には粒度は有利には1~3μmである。操作は、エアジェット又はナイフグラインダーのような慣用の装置で行われる。

本発明の方法の実施により、前記したようなある種の形態学的特徴を有するシリカが得られる。

本発明に従う方法の特徴の一つは、得られるシリカの形態、特にその比表面積を調節することを可能にさせることである。しかして、得られるシリカの最終的特徴を相関させることができ、また最初のシリカのコロイド分散体中に存在するコロイドの数及び大きさの間数として選定することができるが見出された。

しかし、また、この分散体中のコロイドの数及び大きさは、電解質を存在させ又は存在させずにかつ電解質の濃度を選択することにより、シリカのコロイド分散体中のシリカの濃度を選択することによって調節できることが見出された。

添附の第1図は、電解質を存在させない場合のシリカのコロイド分散体中のシリカ濃度(g/lとして表わす)の関数として、得られたシリカのCTAB比表面積(m²/g)の変化曲線(A)をプロットしたグラフである。

第2図は、電解質、即ち硫酸ナトリウムを20g/lの量で存在させた場合のシリカ濃度の関数として、得られたシリカのCTAB比表面積(m²/g)の変化曲線(B)をプロットしたグラフである。

したがって、曲線A及びBに基づけば、当業者は、所望の比表面積特性を得るのを可能ならしめる操作条件を容易に決定することができよう。例えば、小さい比表面積、即ちほぼ80m²/g以下の比表面積が要求されるならば、シリカのコロイド分散体の調製中に電解質を使用すべきである。しかし、大きい比表面積、好ましくは150m²/g以上を望む場合には、シリカのコロイド分散体中のシリカ濃度は低いように選定すべきであり、好ましくは50g/l以下である。

ある10lのけい酸ナトリウム水溶液(0.20l/minの流量で)と7lの80g/l硫酸水溶液とを同時に添加する。酸の流量は、媒体のpHを9.2の一定値に保持するように調節する(平均流量:0.14l/min)。

50分間で添加した後、けい酸塩の添加を中止し、そして酸の添加を反応混合物のpHが5で安定化するまで続ける。次いでこの混合物を通過し、湿ったフィルターケーキを脱イオン水により濾液の導電率が1ミリクローメンス以下となるまで洗浄する。得られたケーキを噴霧乾燥し、2μmの粒度を得るためジェットビュルブライザー型粉砕機で粉砕する。

このようにして得られたシリカの物理的・化学的特性は次の通りである。

BET比表面積	200m ² /g
CTAB比表面積	150m ² /g
油収込量	320cm ³ /100g
水中5%でのpH	7
硫酸塩%	0.5

本発明に従う方法の他の特色は、これが広い比表面積の範囲で比較的一定の凝集体間細孔寸法を導くことである。これは実施例で証明される。

したがって、本発明のシリカは、その有益な形態学的特性の結果として、広い分野の用途、特に触媒、紙、栄養物の担体などに使用することができる。

【実施例】

ここで、本発明の実施例を示す。

例1

150m²/gのCTAB比表面積を持つシリカの合成

pH及び温度制御系とタービン式攪拌系を備えた反応器に5.2lの脱イオン水と1.2lの130g/lけい酸ナトリウム水溶液を導入する。

攪拌(350rpm)を開始した後、生じた沈降物を85℃に加熱し、80g/l硫酸水溶液を添加することにより8分間でpHを9.5とする。85℃の温度となったときに、シリカ濃度が130g/lでSiO₂/Na₂O比が3.5で

105℃の温度(%)	5.9
1000℃での強熱減量(%)	9.1
105℃でのケーキの減量(%)	80
全細孔容積	1.8cm ³ /g
細孔平均直径	15nm

例2

120m²/gのCTAB比表面積を持つシリカの合成

温度及びpH制御系とタービン式攪拌系を備えた反応器に4.4lの脱イオン水と1.6lの130g/lけい酸ナトリウム水溶液を導入する。

攪拌(350rpm)を開始した後、生じた沈降物を92℃に加熱し、80g/l硫酸水溶液を添加することにより8分間でpHを9.5に調節する。92℃の温度となったときに、シリカ濃度が130g/lでSiO₂/Na₂O比が3.5である12lのけい酸ナトリウム水溶液(0.20l/minの流量で)と7.2lの硫酸(80g/l)水溶液とを同時に添加する。

酸の流量は、媒体のpHを9.5の一定値に保持するように調節する(平均流量:0.12ℓ/min)。

60分間添加した後、けい酸塩の添加を中止し、そして酸の添加を反応混合物のpHが8で安定化するまで続ける。次いでこの混合物を通過し、湿ったフィルターケーキを脱イオン水により濾液の導電率が1ミリシーメンス以下となるまで洗浄する。得られたケーキを噴霧乾燥し、2μmの粒度を得るようジェットミルベライザーで粉砕する。

このようにして得られたシリカの物理的・化学的特性は次の通りである。

BET比表面積	150m ² /g
CTAB比表面積	110m ² /g
油取込量	100cm ³ /100g
水中5%でのpH	4
硫酸塩%	2.5
105℃での温度(%)	4
1000℃での熱減量(%)	9

min)。

60分間添加した後、けい酸塩の添加を中止し、そして酸の添加を反応混合物のpHが8で安定化するまで続ける。次いでこの混合物を通過し、湿ったフィルターケーキを脱イオン水により濾液の導電率が1ミリシーメンス以下となるまで洗浄する。得られたケーキを噴霧乾燥し、2μmの粒度を得るようジェットミルベライザーで粉砕する。

このようにして得られたシリカの物理的・化学的特性は次の通りである。

BET比表面積	80m ² /g
CTAB比表面積	60m ² /g
油取込量	120cm ³ /100g
水中5%でのpH	4
硫酸塩%	2.5
105℃での温度(%)	4
1000℃での熱減量(%)	8
105℃でのケーキの減量(%)	80
全細孔容積	3.3cm ³ /g

105℃でのケーキの減量(%) 80

全細孔容積 3.3cm³/g

細孔平均直径 35nm

例3

60m²/gのCTAB比表面積を持つシリカの合成

合成

温度及びpH制御系とタービン式攪拌系を備えた反応器に2.5ℓの脱イオン水と2.5ℓの130g/ℓけい酸ナトリウム水溶液を導入する。

攪拌(350rpm)を開始した後、生じた沈降物を90℃に加熱し、80g/ℓ硫酸水溶液を添加することにより8分間でpHを9.5に調節する。90℃の温度となったときに、シリカ濃度が130g/ℓでSiO₂/Na₂O比が3.5である15ℓのけい酸ナトリウム水溶液(0.25ℓ/minの流量で)と9ℓの硫酸(80g/ℓ)水溶液とを同時に添加する。酸の流量は、媒体のpHを9.5の一定値に保持するように調節する(平均流量:0.15ℓ/

細孔平均直径 40nm

例4

30m²/gのCTAB比表面積を持つシリカの合成

合成

温度及びpH制御系とタービン式攪拌系を備えた反応器に4ℓの75g/ℓけい酸ナトリウム水溶液及び80gの硫酸ナトリウム水溶液を導入する。

攪拌(350rpm)を開始した後、生じた沈降物を90℃に加熱する。沈降物のpHを80g/ℓ硫酸を0.058ℓ/minの一定流量で添加することにより9に調節する。

次いで、シリカ濃度が130g/ℓ、SiO₂/Na₂O比が3.5である14.4ℓのけい酸ナトリウム(流量0.240ℓ/minで)と濃度が80g/ℓである9.42ℓの硫酸とを同時に添加する。酸の流量は、媒体のpHを9.2の一定値に保持するように調節する(平均流量:0.16ℓ/min)。

同時添加の終了時に、けい酸塩の添加を止め、

そして酸の添加を反応混合物のpHが4.2で安定化するまで0.073ℓ/minの一定流量で続ける。次いで混合物を通過し、湿ったフィルターケーキを脱イオン水により濾液の導電率が1ミリワームス以下となるまで洗浄する。得られたケーキを噴霧乾燥し、5μmの粒度を得るようにジェットミルペライザーで粉砕する。

このようにして得られたシリカの物理的・化学的特性は次の通りである。

BET比表面積	50m ² /g
CTAB比表面積	30m ² /g
抽出込量	90cm ³ /100g
水中5%でのpH	5
全細孔容積	1.25cm ³ /g
平均細孔直径	50nm

例5

50ml/gのCTAB比表面積を持つシリカの合成

温度及びpH制御系とタービン式攪拌系を備えた反応器に4ℓの105g/ℓけい酸ナトリウム

にジェットミルペライザーで粉砕する。

このようにして得られたシリカの物理的・化学的特性は次の通りである。

BET比表面積	60m ² /g
CTAB比表面積	50m ² /g
抽出込量	100cm ³ /100g
水中5%でのpH	5
全細孔容積	1.65cm ³ /g
平均細孔直径	50nm

例6

100ml/gのCTAB比表面積を持つシリカの合成

温度及びpH制御系とタービン式攪拌系を備えた反応器に4ℓの130g/ℓけい酸ナトリウム水溶液及び80gの硫酸ナトリウム水溶液を導入する。

攪拌(350rpm)を開始した後、生じた沈降物を90℃に加熱し、80g/ℓ硫酸を0.048ℓ/minの一定流量で添加することにより9.7のpHに調節する。

水溶液及び80gの硫酸ナトリウム水溶液を導入する。

攪拌(350rpm)を開始した後、生じた沈降物を90℃に加熱し、pHを80g/ℓ硫酸を0.138ℓ/minの一定流量で添加することにより9に調節する。

次いで、シリカ濃度が130g/ℓ、SiO₂/Na₂O比が3.5である14.09ℓのけい酸ナトリウム(流量0.235ℓ/min)と濃度が80g/ℓである8.28ℓの硫酸とを同時に添加する。酸の流量は、媒体のpHを9.2の一定値に保持するように調節する(平均流量:0.14ℓ/min)。

同時添加の終了時に、けい酸塩の添加を止め、そして酸の添加を反応混合物のpHが4.2で安定化するまで0.075ℓ/minの一定流量で続ける。次いで混合物を通過し、湿ったフィルターケーキを脱イオン水により濾液の導電率が1ミリワームス以下となるまで洗浄する。得られたケーキを噴霧乾燥し、5μmの粒度を得よう

次いで、シリカ濃度が130g/ℓ、SiO₂/Na₂O比が3.5である13.64ℓのけい酸ナトリウム(流量0.227ℓ/min)と濃度が80g/ℓである5.2ℓの硫酸とを同時に添加する。酸の流量は、媒体のpHを9.5の一定値に保持するように調節する(平均流量:0.157ℓ/min)。

同時添加の終了時に、けい酸塩の添加を止め、そして酸の添加を反応混合物のpHが4.2で安定化するまで0.073ℓ/minの一定流量で続ける。次いで混合物を通過し、湿ったフィルターケーキを脱イオン水により濾液の導電率が1ミリワームス以下となるまで洗浄する。得られたケーキを噴霧乾燥し、5μmの粒度を得よう

このようにして得られたシリカの物理的・化学的特性は次の通りである。

BET比表面積	150m ² /g
CTAB比表面積	100m ² /g
抽出込量	150cm ³ /100g

水中5%でのpH 5
 全細孔容積 $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$
 平均細孔直径 45nm

4. 図面の簡単な説明

添附の第1図は、電解質を存在させない場合のシリカのコロイド分散体中のシリカ濃度(g/l として表わす)の関数として、得られたシリカのCTAB比表面積(m^2/g)の変化曲線(A)をプロットしたグラフである。

第2図は、電解質、即ち硫酸ナトリウムを20 g/l の量で存在させた場合のシリカ濃度の関数として、得られたシリカのCTAB比表面積(m^2/g)の変化曲線(B)をプロットしたグラフである。

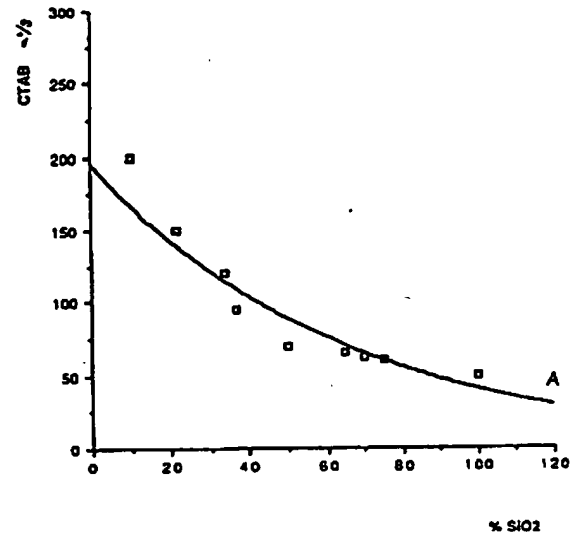


Figure 1.

代理人の氏名 倉内 基弘 (印)
 同 風間 弘志 (印)

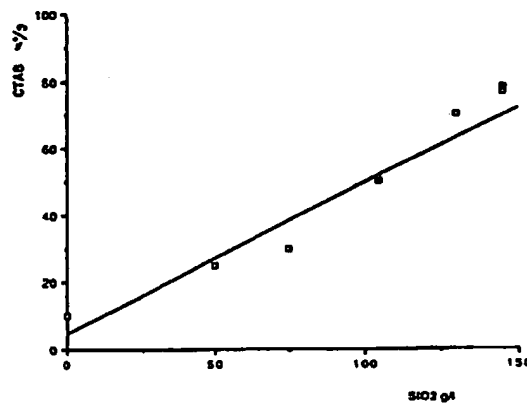


Figure 2

(Partial translation)

(11) Publication No.: 07(1995)-223810A

(43) Date of Publication of Application: August 22, 1995

=====

(21) Patent Application No.: JP 6(1994)-18375

(22) Date of Filing: February 15, 1994

(71) Applicant: Nippon Silica Industry Co., Ltd.

(72) Inventor: Kenji UCHIYAMA

=====

(54) Title of the Invention: Particulate Precipitated Silica Acid and
Production Thereof

=====

[Col. 6, L. 7 – 16 of the publication]

[0021] Examples 1 – 3 and Comparative Example 1

To 17,200 mL of warm water heated to 90°C, 637 mL of No. 3 sodium silicate solution (Na₂O, about 7%; SiO₂, about 22%) was added. Then under stirring, 5,970 mL of No. 3 sodium silicate solution (having the same concentration as above) and about 1,200 mL of 48% sulfuric acid were simultaneously poured into the reaction liquid over 60 minutes, so as to maintain the pH of the reaction liquid at 9 – 11. Further 48% sulfuric acid was poured to render the reaction liquid acidic. The pH at the end of the acidification was made about 3.0. The resultant precipitate was separated by filtration and washed thoroughly with warm water to provide a moist cake.